

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3642018 A1

⑯ Int. Cl. 4:
B01D 53/36
A 62 D 3/00
F 01 N 3/10
B 01 J 29/24
B 01 J 29/04

⑯ Aktenzeichen: P 36 42 018.2
⑯ Anmeldetag: 9. 12. 86
⑯ Offenlegungstag: 25. 6. 87

Behörderdienstamt

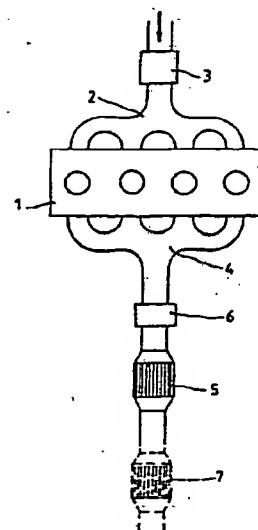
⑯ Innere Priorität: ⑯ ⑯ ⑯
21.12.85 DE 35 45 584.5

⑯ Anmelder:
Volkswagen AG, 3180 Wolfsburg, DE

⑯ Erfinder:
Held, Wolfgang, Dr.-Ing.; König, Axel, Dr.-Ing., 3180
Wolfsburg, DE

⑯ Verfahren und Vorrichtung zur Reduktion von Stickoxiden

Es wird ein Verfahren und eine Einrichtung zur Reduktion von in sauerstoffhaltigen Abgasen enthaltenen Stickoxiden sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens beschrieben, die bevorzugt bei einer Einrichtung zur Reinigung der Verbrennungsabgase einer Brennkraftmaschine eingesetzt wird. Um die Verwendung des vom Gesundheitsstandpunkt bedenklichen Ammoniaks bei der Reduktion von Stickoxiden aus sauerstoffhaltigen Abgasen zu vermeiden, sollen die Stickoxide in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen an einem Zeolithen enthaltenden Katalysator umgesetzt werden. Auf diese Weise lassen sich auch die Abgase von mit Luftüberschuss betriebenen Brennkraftmaschinen behandeln, indem diese über solche Zeolith-Katalysatoren (5) geleitet werden.



DE 3642018 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduktion von in Abgasen enthaltenen Stickoxiden bei oxydierenden Bedingungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickoxide in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen an einem Zeolithen enthaltenden Katalysator umgesetzt werden. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Zeolithe eingesetzt werden, in die Elemente der 4. Periode eingetauscht sind. 10
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß Zeolithe eingesetzt werden, in die Kupfer eingetauscht ist. 15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Zeolithe eingesetzt werden, in die Kupfer in Kombination mit wenigstens einem weiteren Element der 4. Periode eingetauscht ist. 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß natürliche oder synthetische Zeolithe eingesetzt werden. 25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Zeolithe vom X- oder Y-Typ oder vom Mordenit-Typ eingesetzt werden. 30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Abgase durch die Verbrennungsgase einer Brennkraftmaschine, insbesondere einer Fahrzeug-Brennkraftmaschine, gebildet werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennkraftmaschine mit einem Sauerstoffüberschub aufweisenden Kraftstoff-Luft-Gemisch betrieben wird und die Verbrennungsgase über den Zeolith-Katalysator geleitet werden. 35
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß den Verbrennungsgasen vor dem Zeolith-Katalysator Kohlenwasserstoffe oder Alkohole zugemischt werden. 40
9. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 7 oder 8 mit einer Abgasanlage aufweisenden, mit Sauerstoffüberschub betriebenen Brennkraftmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß in der Abgasanlage (4) ein Zeolith aufweisender Katalysator (5) angeordnet ist. 45
10. Einrichtung nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch Zeolithe, in die Elemente der 4. Periode eingetauscht sind. 50
11. Einrichtung nach Anspruch 9 oder 10, gekennzeichnet durch Zeolithe, in die Kupfer eingetauscht ist. 55
12. Einrichtung nach Anspruch 9 oder 10, gekennzeichnet durch Zeolithe, in die Kupfer in Kombination mit wenigstens einem weiteren Element der 4. Periode eingetauscht ist. 60
13. Einrichtung nach Anspruch 9 oder 10, gekennzeichnet durch natürliche oder synthetische Zeolithe. 65
14. Einrichtung nach Anspruch 9 oder 10, gekennzeichnet durch Zeolithe vom Typ X, Y oder Mordenit. 70
15. Einrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith-Katalysator (5) als monolithischer Katalysator ausgebildet ist. 75
16. Einrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith-Katalysator (5) als Schüttgut-Katalysator ausgebildet ist. 80

17. Einrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß in der Abgasanlage (4) in Strömungsrichtung vor dem Zeolith-Katalysator (5) eine Vorrichtung (6) zur dosierbaren Zuführung von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen angeordnet ist. 85
18. Einrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß in der Abgasanlage (4) in Strömungsrichtung hinter dem Zeolith-Katalysator (5) ein Oxidationskatalysator (7) angeordnet ist. 90
19. Verwendung eines Zeolithe vom X-, Y- oder Mordenit-Typ, in die Elemente der 4. Periode eingetauscht sind, enthaltenden Katalysators zur Reduktion von Stickoxiden aus Sauerstoffüberschub enthaltenden Abgasen in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen. 95

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reduktion von Abgasen enthaltenen Stickoxiden unter oxidierenden Bedingungen sowie auf eine Einrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Zur Beseitigung der in den Verbrennungsgasen von Fahrzeug-Brennkraftmaschinen enthaltenen Schadstoffe werden üblicherweise Edelmetall-Katalysatoren verwendet, die die in diesen Abgasen enthaltenen hauptsächlichen Schadstoffe, nämlich Kohlenmonoxide (CO), Stickoxide (NO_x) und Kohlenwasserstoffe (HC) nur dann gleichzeitig umsetzen, wenn das der Brennkraftmaschine zugeführte Kraftstoff-Luft-Gemisch in einem sehr engen Bereich des Kraftstoff-Luft-Verhältnisses um den stöchiometrischen Wert $\lambda = 1$ gehalten wird. Moderne Motorkonzepte werden jedoch aus Kraftstoffverbrauchsgründen überwiegend mager, das heißt mit Luftüberschub und damit bei Kraftstoff-Luft-Verhältnissen von $\lambda > 1$ betrieben. Unter diesen Bedingungen ist mit den bekannten Edelmetall-Katalysatoren zwar eine Oxidation der Kohlenmonoxide und der Kohlenwasserstoffe möglich; die Stickoxide können jedoch wegen der sauerstoffhaltigen Atmosphäre nicht mehr reduziert werden. Der Grund dafür liegt darin, daß das zuvor als Reduktionsmittel für die Reduktion der Stickoxide herangezogene Kohlenmonoxid jetzt mit dem im Abgas reichlich vorhandenen freien Sauerstoff schneller reagiert und dabei oxidiert wird, als mit dem im Stickoxid gebundenen Sauerstoff.

Bei stationären Anlagen wurde das Problem der Stickoxidreduktion unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre dadurch gelöst, daß Ammoniak (NH₃) als Reduktionsmittel bei einer katalytischen Stickoxid-Umsetzung verwendet wird. Dieses Ammoniak wird dabei dem zu reinigenden Abgas in stöchiometrischen Mengen zudosiert. Diese Reaktion kann an verschiedenen Nichtedelmetall-Katalysatoren ablaufen wobei in diesem Zusammenhang schon Zeolithe enthaltende Katalysatoren bekannt wurden.

Dieses von stationären Anlagen her bekannte Verfahren zur Stickoxid-Reduktion unter Verwendung des als gesundheitsschädlich oder zumindest bedenklich anzusehenden Ammoniak kann jedoch für mobile Systeme, wie insbesondere für Kraftfahrzeuge nicht ohne weiteres verwendet werden. Besondere Schwierigkeiten dürften dabei dadurch entstehen, daß das für die Reaktion erforderliche Ammoniak ständig in dem Fahrzeug mitgeführt und in entsprechend kleinen dosierten Mengen dem Abgas zugemischt werden müßte. Auch müßte das

Gesamtsystem gegen einen Austritt von Ammoniak gesichert sein. All dies würde einen erheblichen zusätzlichen Aufwand erfordern.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, ein insbesondere auch für die Abgasreinigung von Kraftfahrzeugen geeignetes Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden bei oxidierender Atmosphäre sowie eine Einrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens vorzuschlagen, in dem auf die Verwendung des zumindest als bedenklich anzusehenden Ammoniak verzichtet werden kann.

Die Lösung dieser Aufgabe ergibt sich gemäß dem Kennzeichen des Patentanspruchs 1. Weitere zweckmäßige Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen 2 bis 6 angegeben. Die Ansprüche 7 bis 14 richten sich auf eine Einrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens an einer Brennkraftmaschine für Fahrzeuge, während der Anspruch 15 auf eine Verwendung eines Zeolithen enthaltenden Katalysators zur Reduktion von Stickoxiden gerichtet ist.

Die Erfindung geht von der erfinderseitig gemachten Erkenntnis aus, daß Stickoxide in Gegenwart von Sauerstoff und Kohlenwasserstoffen, die bevorzugt als kurzkettige Kohlenwasserstoffe vorliegen sollten, an Zeolithen enthaltenden oder aus diesen bestehenden Katalysatoren reduziert werden. Dabei läuft dieser Vorgang wahrscheinlich in zwei Stufen ab, indem in der ersten Stufe die Kohlenwasserstoffe durch den freien Sauerstoff in Kohlenmonoxid enthaltende reduzierende Gasgemische umgewandelt und in einer zweiten Stufe die Kohlenmonoxide als Reduktionsmittel für die Umsetzung der Stickoxide zu Stickstoff verwendet werden. Diese Reaktion kann an verschiedenen Zeolithen als Katalysatoren ablaufen. Gute Ergebnisse wurden vor allem an Zeolithen des Typs X und Y sowie des Mordenit-Typs erzielt, wobei jeweils Elemente der 4. Periode, die vorzugsweise Kupfer oder Kupfer in Kombination mit wenigstens einem weiteren Element der 4. Periode eingetauscht sind.

In einer Laborapparatur wurde beispielsweise ein Gasgemisch bestehend aus 3000 ppm Propylen C_3H_6 , 16 000 ppm Sauerstoff und 2400 ppm Stickoxid bei Temperaturen von 200–500°C und bei einer Raumschwindigkeit von ca. 15 000 l/h über einen kupferausgetauschten Mordenit geleitet. Als Reaktionsprodukte wurden Kohlenmonoxid und Kohlendioxid nachgewiesen. Der Stickoxidgehalt wurde bei diesem beispielhaften Versuch um 50% verringert und das Propylen fast vollständig verbraucht.

Dieses Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden kann nun mit Vorteil bei der Reinigung der aus Verbrennungsgasen von Brennkraftmaschinen bestehenden Abgase von Kraftfahrzeugen herangezogen werden, bei denen die Brennkraftmaschine mit einem einen Sauerstoffüberschuß aufweisenden Kraftstoff-LuftGemisch betrieben wird. Da die Abgase solcher im überstöchiometrischen Gebiet des Kraftstoff-Luft-Verhältnisses betriebenen Brennkraftmaschinen neben dem aus dem Luftüberschuß herrührenden Restsauerstoff noch einen erhöhten Anteil an Stickoxiden, zusätzlich aber auch noch einen gewissen Anteil von unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffen enthalten, kann bei Verwendung eines solchen Zeolith-Katalysators eine spürbare Reduzierung der Stickoxide erreicht werden. Für den Fall, daß in den Abgasen keine genügend große Menge an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen vorhanden ist, die bekanntlich im überstöchiometrischen Be-

reich des Kraftstoff-Luft-Verhältnisses wieder ansteigen, kann auch daran gedacht werden, den Verbrennungsgasen vor der Einleitung in den Zeolith-Katalysator gasförmige Kohlenwasserstoffe zusätzlich zuzumischen, um so eine wirkungsvolle Stickoxid-Reduktion zu erreichen.

Der überraschende Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht aber darin, daß die in den Verbrennungsgasen der Brennkraftmaschine enthaltenen Stickoxide mit dem in den Abgasen normalerweise vorhandenen Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel sowie dem aufgrund der Verbrennung eines mageren Kraftstoff-Luft-Gemisches vorhandenen Sauerstoff umgesetzt werden. Auf die Verwendung eines so problematischen Reduktionsmittels wie Ammoniak und den damit verbundenen Aufwand ist man also nicht mehr angewiesen.

In der Zeichnung ist anhand eines schematischen Schaltbildes ein Antriebssystem für ein Kraftfahrzeug unter Verwendung eines Zeolith-Katalysators angegeben. Dabei bezeichnet 1 eine herkömmliche, beispielsweise vierzylindrige Brennkraftmaschine der Diesel- oder Otto-Bauart mit einer in einer Ansaugleitung 2 angeordneten Einrichtung 3 zur Zuführung von Kraftstoff. Mit 4 ist eine der Brennkraftmaschine 1 nachgeschaltete Abgasanlage angegeben, in der ein Zeolithen enthaltender Katalysator 5 so eingeschaltet ist, daß die von der Brennkraftmaschine abgegebenen Abgase vor dem Austritt in die Atmosphäre über diesen als Schüttgut- oder vorzugsweise als monolithischen Körper ausgebildeten Katalysator geführt werden. Mit 6 ist noch eine nur gegebenenfalls vorgesehene Vorrichtung zur Zuführung von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen in die Abgasleitung vor dem Zeolith-Katalysator bezeichnet, während 7 ein ebenfalls nur gegebenenfalls vorgesehener zweiter Katalysator in Form eines Oxidationskatalysators darstellt.

Durch entsprechende Einstellung der Kraftstoffzuführeinrichtung 3 wird die Brennkraftmaschine 1 mit einem mageren Kraftstoff-Luft-Gemisch betrieben, dessen Kraftstoff-Luft-Verhältnis $\lambda > 1$ ist. Während bei Diesel-Brennkraftmaschinen ein solches Kraftstoff-Luft-Verhältnis wegen des andersartigen Verbrennungsverfahrens praktisch immer vorhanden ist, bemüht man sich heute bei Otto-Motoren, mit mageren Gemischen zu arbeiten, um den Kraftstoffverbrauch reduzieren zu können. Die Abgase solcher mit mageren Gemischen betriebenen Brennkraftmaschinen weisen neben relativ niedrigen Gehalten an Kohlenmonoxid einen gegenüber dem Zustand bei stöchiometrischem Gemisch wieder ansteigenden Gehalt an Kohlenwasserstoffen (HC) und einen Gehalt an Stickoxiden auf, der zwar gegenüber dem Zustand bei $\lambda = 1$ deutlich abgesunken ist, aber dennoch weiter reduziert werden soll. Infolge der Verbrennung eines mageren Gemisches ist auch noch Restsauerstoff in dem Abgas vorhanden. Dieses sauerstoffhaltige Abgas wird also über den Zeolith-Katalysator 5, der als Monolith- oder Schüttgutkatalysator ausgebildet sein kann, geleitet, wobei die restlichen Kohlenwasserstoffe zusammen mit dem freien Sauerstoff eine Umsetzung der Stickoxide bewirken. Die gewünschte Stickoxid-Reduktion wird hier also unter Heranziehung des freien Sauerstoffs und der in den Abgasen enthaltenen Kohlenwasserstoffe durchgeführt, so daß zugleich die Stickoxide und die restlichen Kohlenwasserstoffe verringert werden.

Nur für den Fall, daß die in den Abgasen der Brennkraftmaschine enthaltenen Kohlenwasserstoffe nicht

ausreichen sollten, die gewünschte Stickoxid-Reduktion zu bewirken, kann die in der Zeichnung mit 6 angedeutete Dosiervorrichtung vorgesehen sein, die dann eine etwa zusätzlich erforderliche Menge an Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen in gasförmiger oder flüssiger Form fein verteilt in die Abgasanlage vor den Zeolith-Katalysator einbringt. 5

Um das bei der Stickoxid-Umsetzung nicht verbrauchte Kohlenmonoxid oder auch den überschüssigen Kohlenwasserstoff durch Oxydation zu beseitigen, 10 kann dem Zeolith-Katalysator 5 ein zweiter Katalysator nachgeschaltet werden, der als einfacher Oxidationskatalysator z. B. unter Verwendung von Edelmetallen, ausgebildet sein kann. Dieser zweite Oxidationskatalysator könnte dabei mit dem Zeolith-Katalysator zusammen- 15 gefaßt und auf einem gemeinsamen monolithischen Trägerkörper in der Weise aufgebracht sein, daß auf einem ersten Teil der Zeolith-Katalysator und auf einem in Strömungsrichtung nachfolgenden Teil der Oxidationskatalysator aufgebracht ist. 20

20

25

30

35

40

45

50

55

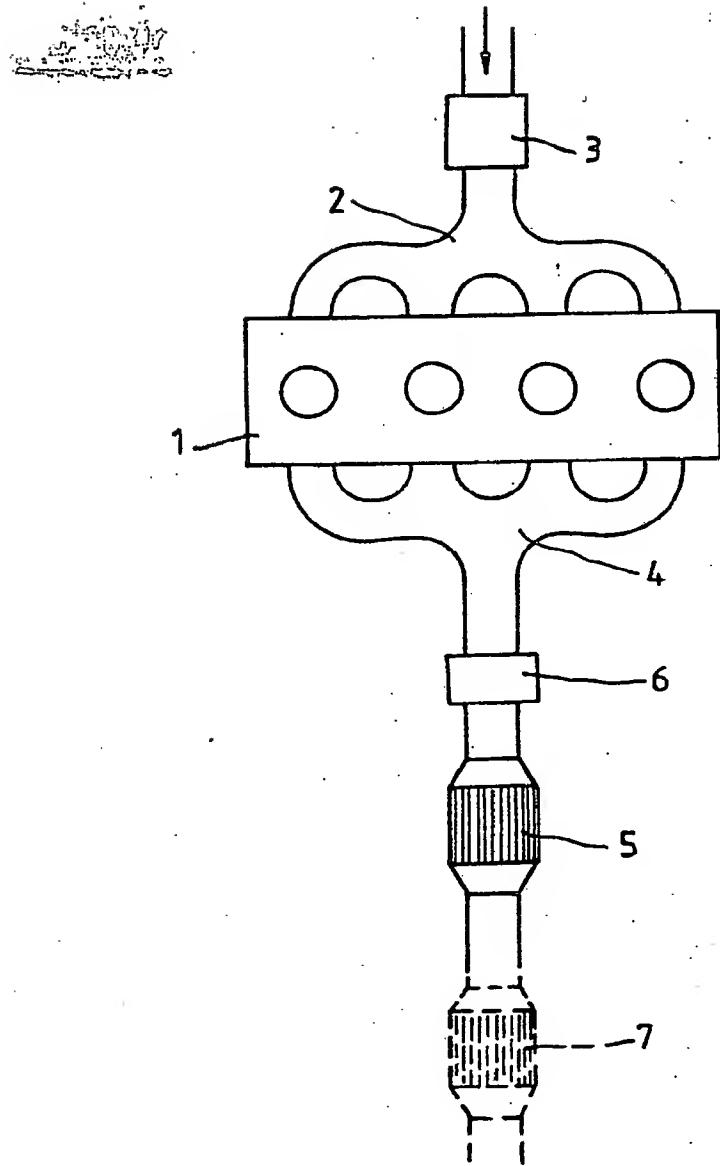
60

65

- Leerseite -

09.12.86

Nummer: 36 42 018
Int. Cl. 4: B 01 D 53/36
Anmeldetag: 9. Dezember 1986
Offenlegungstag: 25. Juni 1987



ORIGINAL INSPECTED

708 826/602